

## 明 細 書

## 硫黄化合物含有排水の嫌気性処理方法及び装置

## 5 &lt;技術分野&gt;

本発明は、製紙工場、化学工場などの各種工場より排出される硫化水素などの無機硫黄化合物を含有する有機性の排水を対象とし、これを処理するメタン発酵処理方法及び装置に関するものである。

## 10 &lt;背景技術&gt;

有機性の排水あるいは有機性の廃棄物等をメタン発酵により分解して処理するメタン発酵処理法は、活性汚泥法等の好気性処理に比べると曝気のためのエネルギーが不要であり、余剰汚泥が少なく、発生するバイオガスからエネルギーを回収できるため、省エネルギーの点で優れている。しかし、メタン生成菌又はメタン発酵菌は増殖量が少なく、沈降性が悪いので微生物が処理水とともに流出しやすい。そのため、メタン発酵処理に用いる発酵槽内の微生物濃度を高くすることが困難であった。さらに、コストや敷地等の面で問題点を抱えていた。

微生物濃度の高い高効率型の発酵槽を利用する嫌気性処理方法として、上向流嫌気性汚泥床法 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Process、以後「UASB」と記す) がある。これは近年普及してきた方法で、メタン菌等の嫌気性菌をグラニュール状に造粒化することにより、リアクタ内のメタン菌の濃度を高濃度に維持できるという特徴があり、その結果、排水中の有機物の濃度が相当高い場合でも効率よく処理できる。

しかしながら、紙・パルプ産業排水などの化学工業排水等における、硫化水素などの無機硫黄化合物を高濃度に含む排水での従来型UASB法では、原水中の硫化水素及び硫酸イオンから硫酸還元により生成した硫化水素がメタン発酵に阻害を及ぼすため、その除去が必要であった。

特開平5-84499号公報では、クラフトパルプ排水の上向流嫌気性汚泥床

法で中温メタン発酵する方法において、パルプ蒸解工程のメタノール含有排水中のイオウ分を除去した後、該排水と、高分子炭水化物を含有する排水とを混合し、これをメタン発酵リアクタに供給して処理するメタン発酵処理法が開示されているが、許容されるイオウ分が不明で過剰にイオウ分を除去する問題があった。

- 5      特開 2001-79590 号公報の方法では、硫化水素を発生させた硫酸根含有有機排水に、硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を生成させ、生成した硫化物を沈殿除去する方法が提案されている。この方法では、硫化水素阻害剤に含有される重金属により硫化物が生成されることで、硫化水素が沈殿・除去される。しかし、この方法では、硫化水素生成阻害剤が過剰に添加されると、含有される
- 10   重金属によりメタン発酵へ阻害が生じるなどの問題があった。

- さらに、特開平 8-323387 号公報では、有機性排水に、排水中に含まれるイオウ化合物と等モル以上の鉄イオンを添加して、嫌気性処理を行うことを特徴とする有機性排水の嫌気性処理方法が提案されている。この方法では、イオウ化合物に対して過剰に添加された鉄イオンにより水酸化鉄フロックが形成される
- 15   ため、メタン発酵槽内部に鉄が蓄積するなどの問題がある。

#### <発明の開示>

- しかしながら、上記の紙・パルプ産業排水などの化学工業排水等の、硫化水素など硫黄化合物を高濃度含む排水を対象とする従来型 UASB 法には、以下に示
- 20   するような問題がある。

(a) 硫酸イオンの還元により硫化水素が発生し、さらに pH が低下すると非解離性の硫化水素が発生する。この非解離性の硫化水素はメタン発酵を阻害する。

(b) スチームストリッピングやエアストリッピングによる過剰な硫化水素の除去は、運転コストを著しく上昇させる。

- 25   (c) 過剰な脱硫剤の添加はコストがかかるだけでなく、過剰な脱硫剤がメタン発酵槽内に流入すると嫌気性微生物に多大のダメージを与える。

(d) 硫化水素除去剤として鉄イオンをイオウ化合物に対して過剰に添加すると、リアクタ内部に鉄が蓄積する。

こうしたことから、本発明は、無機硫黄化合物を含む排水を対象とした高性能の上向流嫌気性汚泥床処理方法及び装置の提供を目的とする。

本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、硫黄化合物を含む排水を対象とした高性能の上向流嫌気性メタン発酵処理方法及び装置を提供することを課題とする。

本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を行い、メタン発酵処理で発生するバイオガス中の硫化水素濃度が1%未満であれば、硫化水素によりメタン発酵が阻害されないことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下に記載する手段によって前記課題を解決した。

(1) 硫黄化合物を含む有機性排水をメタン発酵処理する方法において、該メタン発酵処理工程より発生するバイオガス中の硫化水素濃度を検出し、該バイオガス中の硫化水素濃度が所定値を超えた場合に、前記有機性排水に脱硫処理操作を加える制御を行うことを特徴とする有機性排水のメタン発酵処理方法。

(2) 前記硫化水素濃度の所定値を1%以上4%以下、好ましくは1%以上2%以下とすることを特徴とする前記(1)記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

(3) 前記脱硫処理操作が、硫黄に対する鉄イオンのモル比が0.05~1となるように鉄イオンを含む脱硫剤を加える脱硫処理であることを特徴とする前記(1)記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

(4) 前記脱硫処理操作が、非溶解性の鉄を含む脱硫剤を加える脱硫処理操作であることを特徴とする前記(1)記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

(5) 前記脱硫処理操作が、曝気による脱硫剤の再生機能を備えていることを特徴とする前記(3)又は(4)記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

(6) 硫黄化合物を含む有機性排水に脱硫処理操作を行う脱硫処理槽又は送液管と、該脱硫処理した有機性排水をメタン発酵処理するメタン発酵槽とを備え、該メタン発酵槽には、該槽内で発生するガス中の硫化水素濃度を測定する手段と、

該測定値に基づいて、脱硫処理を制御する制御手段を有することを特徴とする有機性排水のメタン発酵処理装置。

(7) 前記脱硫処理槽が、曝気による脱硫剤の再生機能を備えていることを特徴とする前記(6)記載の有機性排水のメタン発酵処理装置。

5

本発明は、硫黄化合物を含む有機性排水をメタン発酵処理する方法において、該メタン発酵処理工程より発生するバイオガス中の硫化水素濃度を検出し、バイオガス中の硫化水素濃度が1%以上4%以下、好ましくは1%以上2%以下の所定値を超えると、該有機性排水に脱硫処理操作を加える制御を行うことにより、

10 安定的に高い処理成績を得るものである。

#### <図面の簡単な説明>

図1は、本発明の向上流嫌気性処理装置の一実施態様の系統図である。

図2は、本発明の各実施例のフローを例示するブロック図である。

15

図3は、バイオガス中の硫化水素濃度の経時変化を示す点グラフである。

図4は、COD除去率の経時変化を示す点グラフである。

図5は、バイオガス中の硫化水素濃度とCOD除去率の関係を示す点グラフである。

図6は、比較例2のFeCl<sub>3</sub>添加量を1とした時の実施例1のFeCl<sub>3</sub>添加量の経時変化を示す点グラフである。

20

なお、図中の符号は以下のとおりである。

1 原水

2 原水槽

3 原水送液管

25

4 メタン発酵槽

5 邪魔板

6 気相部

7 処理水配管

- 8 処理水槽
- 9 発生ガス回収管
- 10 硫化水素濃度計
- 11 水封槽
- 5 12 ガスメータ
- 13 ガスホルダ
- 14 脱硫剤
- 15 脱硫剤供給制御装置
- 16 栄養源
- 10 17 処理水循環配管

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

- 15 本発明におけるメタン発酵処理には、溶解性物質を嫌気性処理する上向流汚泥床法、流動床法、固定床法などの高負荷嫌気性処理方式があるが、いずれの方式でも採用することができる。また、酸発酵とメタン発酵とを一つの反応槽で行う一相式でも、両反応を別々の反応槽で行う二相式でも良い。

- 20 図1は、本発明のメタン発酵処理方法を実施するのに好ましい上向流嫌気性処理装置の一形態の概要を例示した図である。

- 25 原水送液管3が接続し、上下を閉塞した筒状のリアクタ（メタン発酵槽）4を設けている。リアクタ4内部の左右両側壁には、それぞれに一方の端部を固定し、他方の端部を反対側の側壁方向に向かって下降しながら延ばしている邪魔板5を設けている。邪魔板5は、上下方向に2箇所左右交互に設けている。反応が開始すると発生ガスが集まる気相部6には、外部と通じる発生ガス回収配管9の排出口を設けてある。

なお、気相部6から接続されている発生ガス回収配管9の吐出口は、水を充填した水封槽11の水中内で開口している。開口位置は水圧が異なる適宜な水深位

にあり、水封槽 11 には発生ガス回収配管 9 から吐き出されたガス流量を測定するガスメータ 12 が設けてある。ガスメータ 12 の先には、ガスホルダ 13 が設けられている。また、リアクタ 4 の上端には上澄み液を排出する処理水配管 7 が開口している。硫化水素濃度計 10 は、気相部 6 から水封槽 11 の間に設けられている。

リアクタ 4 は、嫌気性菌からなるグラニュール汚泥を投入して使用する。本発明の対象となる嫌気性処理は、30℃～35℃を至適温度とした中温メタン発酵処理、50℃～55℃を至適温度とした高温メタン発酵処理の温度範囲の嫌気性処理を対象としている。嫌気性菌からなるグラニュール汚泥を投入し、原水（被処理水）1 を送液管 3 からリアクタ 4 へ導入する。原水 1 は処理水の循環液や系外から供給する水等により必要に応じて適宜希釈を行い、流入水のリアクタ内部での通水速度が 0.5～5 m/h となるように調節する。

一般的なメタン発酵では、メタン発酵槽 4 の前段に酸発酵槽（図示省略）を設けている。本処理方法では、酸発酵槽の前段で脱硫処理操作を行っても、酸発酵槽とメタン発酵槽 4 の間で脱硫処理操作を行っても良いが、酸発酵槽にて硫酸イオンの還元により硫化水素が発生するので、酸発酵槽とメタン発酵槽 4 の間で脱硫処理操作を行うことが好ましい。また、メタン発酵槽 4 へ接続する配管 3 に脱硫剤 14 を添加する脱硫処理操作を行うこともできる。

また、原水 1 に Co、Ni 等の微量元素等の栄養源 16 を添加することでメタン細菌の活性を高め、グラニュール形成能力を向上させることができる。

脱硫処理操作は、例として図 2 に示されるフローが挙げられる。脱硫処理は、脱硫処理槽あるいは原水送液管内で行うが、脱硫処理槽として専用の槽を設けず、他の槽、例えば原水槽と兼用することもできる。脱硫処理を脱硫剤を添加して行う場合には、例えば図 1 に示すように原水槽に脱硫剤を添加することにより好適に行うことができる。

原水 1 に含有される硫黄化合物が硫化水素を主成分とする場合、スチームストリッピングやガスストリッピングを用いて処理することが出来る。ガスストリッピングで空気等酸素が含まれるガスを使用する場合は、メタン発酵槽 4 の嫌気性

微生物に阻害を及ぼさないような溶存酸素濃度に下げてからメタン発酵槽 4 へ原水 1 を流入させる必要がある。

5 添加する脱硫剤は、後段のメタン発酵に阻害を及ぼさない脱硫剤であれば何でも良く、硫黄と難溶性の硫化物を形成する  $\text{FeCl}_3$  等の重金属あるいは鉄イオンを含有する脱硫剤、硫黄と難溶性の硫化物を形成する粉末状やスラリー状の酸化鉄や水酸化鉄などの重金属を含む脱硫剤、硫黄化合物を吸着する活性炭などの脱硫剤、還元性の硫黄化合物を硫黄分子に酸化するオゾン・塩素系酸化剤・臭素系酸化剤等の酸化剤からなる脱硫剤が好ましい。

10 酸化剤の添加量は、過剰だとコストがかかるだけではなく、後段の嫌気性微生物に阻害をもたらす。特に塩化鉄などの鉄イオンを脱硫剤として使用した場合、硫黄の等モル以下の鉄イオンの添加であれば、鉄は硫化鉄コロイドを形成し、メタン発酵槽 4 内部に蓄積することなく系外へ排出される。硫黄の等モル以上の鉄イオン添加は、過剰な鉄イオンにより沈降性の大きい水酸化鉄フロックが形成され、メタン発酵槽 4 内部に蓄積するので好ましくない。

15 排水中の硫黄化合物濃度が安定している場合は、一定条件のまま脱硫処理操作を行うだけでよいが、排水中の硫黄化合物濃度に変動がある場合には、脱硫処理操作を制御する必要がある。本発明の方法では、脱硫処理操作をメタン発酵処理で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標として制御できる。ガス中の硫化水素濃度は、脱硫処理操作に応じた水相の硫化水素濃度に追隨して変化するから  
20 である。また、水中の硫化水素濃度を測定するよりバイオガス中の硫化水素濃度を測定する方が容易である。

最適な脱硫処理操作を決定するため、前述の硫化水素濃度計により検知された硫化水素濃度が所定値を超えた時には脱硫処理操作を加えるように制御することがよい。所定値とは、硫化水素濃度が 1 % 以上 4 % 以下、好ましくは 1 % 以上 2 %  
25 以下である。発生ガス中の硫化水素濃度が 1 % 以下であれば、非解離性の硫化水素によるメタン発酵への阻害はない。

硫黄と難溶性の硫化物を形成する  $\text{FeCl}_3$  等の重金属鉄イオンを脱硫剤として使用するかわりに、鉄棒、スチールウール、砂鉄、くず鉄、酸化鉄を含有する

脱硫剤のペレット、水酸化鉄のフロック等の非溶解性の鉄を使用することもできる。非溶解性の鉄を用いて脱硫すると生成する硫化鉄の大部分は脱硫剤の表面に付着するので固液分離が容易である。また金属鉄の場合には、通電することにより鉄を溶解でき脱硫の反応を制御することができる。

- 5 非溶解性の鉄を含む脱硫剤を加える脱硫処理操作において、空気を吹き込む曝気をおこなうと酸素により硫化鉄が酸化され脱硫剤の再生が行われるので、薬注量を削減することができる。この脱硫剤の再生は、脱硫処理操作と同時に行ってもよいし、脱硫処理操作と別に行ってもよい。曝気による脱硫剤の再生は速やかに反応するため、曝気量はエアーストリッピングにくらべて大幅に少なくてすむ。
- 10 脱硫反応処理は、対象原水の全量进行处理しても良いし、対象原水の一部进行处理して脱硫処理水を原水と混合しても良い。

#### <実施例>

- 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。
- 15

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 2

(処理方法)

- 実施例 1 はバイオガス中の硫化水素濃度が 1.5 % を超えた場合、原水に脱硫処理操作として  $\text{FeCl}_3$  を添加する方法、実施例 2 はバイオガス中の硫化水素濃度が 1.5 % を超えた場合、原水に脱硫処理操作として酸化剤の次亜塩素酸ナトリウムを添加する方法、実施例 3 はバイオガス中の硫化水素濃度が 1.5 % を超えた場合、原水に脱硫処理操作として酸化鉄からなる脱硫剤のペレットを添加する方法、実施例 4 はバイオガス中の硫化水素濃度が 1.5 % を超えた場合、原水に脱硫処理操作としてスチームストリッピングを行う方法、実施例 5 は、バイオガス中の硫化水素濃度が 1.5 % を超えた場合、脱硫処理操作として脱硫剤ペレットを充填した原水槽に空気による曝気を行なう方法である。
- 20
- 25

比較例 1 は脱硫処理操作をしない方法、比較例 2 はバイオガス中の硫化水素濃度に関わらず一定量の  $\text{FeCl}_3$  を脱硫剤として添加する方法である。



## (処理方式)

下記の硫黄含有排水を図 1 に示す本発明の装置にて処理した。なお、実施例 5 の曝気は原水槽低部に設置した散気管から行なった。

図 2 において、(a) が実施例 1、(b) が実施例 2、(c) が実施例 3、(d) が実施例 4、(e) が実施例 5 のフローを示す。

実施例 1 ～ 5 及び比較例 2 では、原水はメタン発酵槽の前段の原水槽にて脱硫処理操作を行った後、メタン発酵槽へ送られる。比較例 1 では、原水槽にて脱硫剤を添加されないままメタン発酵槽に送られる。

## (実験条件)

10      メタン発酵槽の容量は  $3 \text{ m}^3$  である。各邪魔板で捕集された発生ガスの量は、水封槽に設けられたガスメータで測定した。メタン発酵槽内部の水温は  $35^\circ\text{C}$  に保たれるよう温度制御されている。

原水には、メタノールを主成分とする排水 ( $\text{COD}_{\text{cr}}: 7000 \sim 10000 \text{ mg/リットル}$ 、溶存硫化物:  $100 \sim 600 \text{ mg/リットル}$ ) に窒素、リンなどの無機栄養塩類、微量元素として  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  を添加したものを用いた。

処理水の一部を循環液として原水とともにリアクタへ流入させることにより、通水速度を  $2 \text{ m/h}$  に設定した。原水流量と処理水循環水量の割合は排水の  $\text{COD}$  負荷に応じて設定した。

実験は、予めスチームストリッピングにより脱硫した排水を用いて、100 日間安定して  $\text{COD}_{\text{cr}}$  容積負荷  $25 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  で運転を行った後、バイオガス中の硫化水素濃度が  $1.5\%$  を超えた場合に所定の方法で脱硫処理を行った。

## (実験結果)

図 3 にメタン発酵槽におけるバイオガス中の硫化水素濃度、図 4 に処理成績の変化を示す。図 5 にバイオガス中の硫化水素濃度と  $\text{COD}_{\text{cr}}$  除去率の関係を示す。バイオガス中の硫化水素濃度が  $3\%$  を超えると  $\text{COD}_{\text{cr}}$  除去率は著しく低下した。

実施例 1 ～ 5 は、いずれにおいても、 $\text{COD}_{\text{cr}}$  除去率は約  $80\%$  を安定して達成した。一方、比較例 1 では  $\text{COD}_{\text{cr}}$  除去率が急激に低下し、30 日後には  $\text{CO}$

D<sub>o,r</sub> 除去率は 10 % 程度に下がった。また、比較例 2 では COD<sub>o,r</sub> 除去率が不安定であった。本発明の方式の方が高い COD<sub>o,r</sub> 除去率が得られた。

なお、図 3～5 においては、各実施例の点が同じ領域に集中しているために、実施例ごとの違いを明確に区別することはできないが、図 3 では実施例のいずれもが、バイオガス中の硫化水素濃度が 2 % 以下であることが分かり、また図 4 では実施例のいずれもが、COD<sub>o,r</sub> 除去率が 70 % 以上と高いことが分かり、図 5 はこの図 3 と図 4 を総合したもので、各実施例の点がごく狭い領域に集中しているが、これは実施例のいずれもが、バイオガス中の硫化水素濃度が 2 % 以下であることにより、COD<sub>o,r</sub> 除去率が 70 % 以上となることを明らかに示している。

図 6 は比較例 2 の FeCl<sub>3</sub> 添加量を 1 とした時の実施例 1 の FeCl<sub>3</sub> 添加量の経時変化を示す点グラフである。比較例 2 に比べて、実施例 1 の方が FeCl<sub>3</sub> 添加量を減少できた。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003 年 7 月 16 日出願の日本特許出願（特願 2003-278308）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### <産業上の利用可能性>

本発明によれば、メタン発酵処理工程より発生するバイオガス中の硫化水素濃度が所定値を越えた場合に、被処理原水である硫黄化合物を含む有機性排水に脱硫処理を加えることにより、非解離性の硫化水素によるメタン発酵の阻害が生じなくなる。この嫌気性処理方法を用いれば、高い COD 除去率を安定して達成でき、製紙工場、化学工場などの各種工場より排出される、硫化水素などの無機硫黄化合物を含有する有機性の産業排水の嫌気性処理を有効に実施することが可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 硫黄化合物を含む有機性排水をメタン発酵処理する方法において、該メタン発酵処理工程より発生するバイオガス中の硫化水素濃度を検出し、該バイオガス中の硫化水素濃度が所定値を超えた場合に、前記有機性排水に脱硫処理操作を加える制御を行うことを特徴とする有機性排水のメタン発酵処理方法。

2. 前記硫化水素濃度の所定値を1%以上4%以下、好ましくは1%以上2%以下とすることを特徴とする請求項1記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

15

3. 前記脱硫処理操作が、硫黄に対する鉄イオンのモル比が0.05～1となるように鉄イオンを含む脱硫剤を加える脱硫処理であることを特徴とする請求項1記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

4. 前記脱硫処理操作が、非溶解性の鉄を含む脱硫剤を加える脱硫処理操作であることを特徴とする請求項1記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

5. 前記脱硫処理操作が、曝気による脱硫剤の再生機能を備えていることを特徴とする請求項3又は請求項4記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

6. 硫黄化合物を含む有機性排水に脱硫処理操作を行う脱硫処理槽又は送液管と、該脱硫処理した有機性排水をメタン発酵処理するメタン発酵槽とを備え、該メタン発酵槽には、該槽内で発生するガス中の硫化水素濃度を測定する手段と、該測定値に基づいて、脱硫処理を制御する制御手段を有することを特徴とする有機性排水のメタン発酵処理装置。

7. 前記脱硫処理槽が、曝気を行うことで脱硫剤の再生機能を備えている

ことを特徴とする請求項 6 記載の有機性排水のメタン発酵処理装置。

図 1

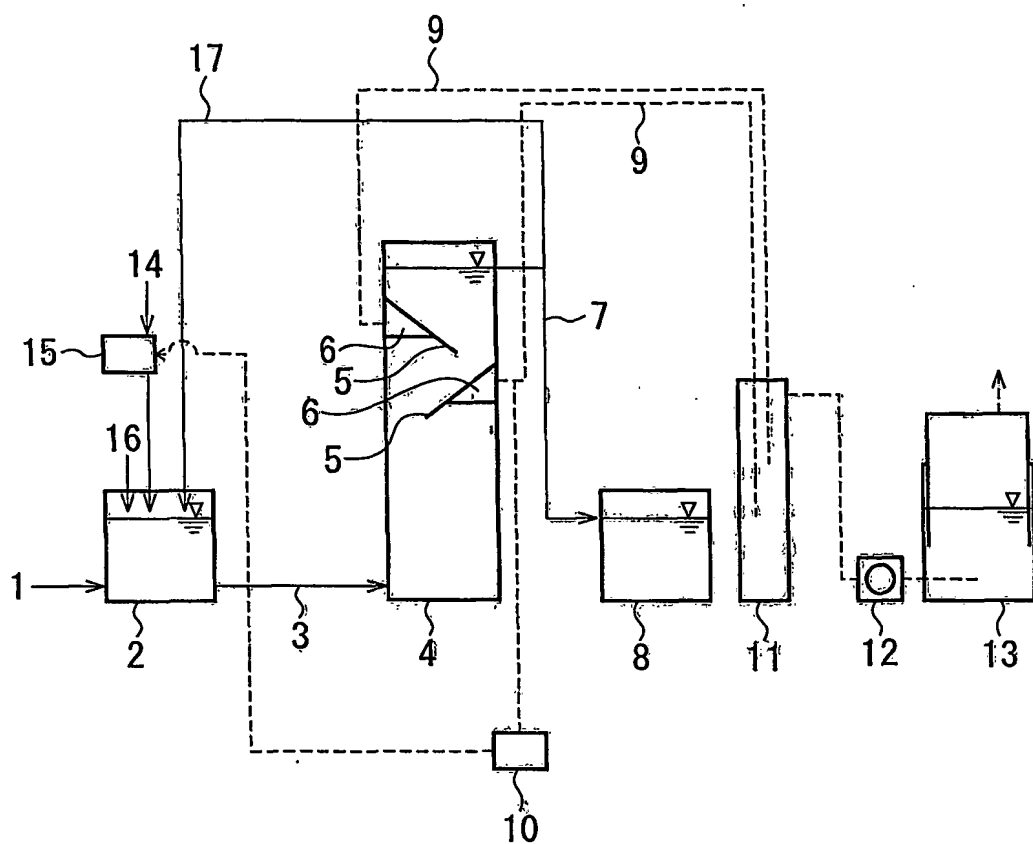
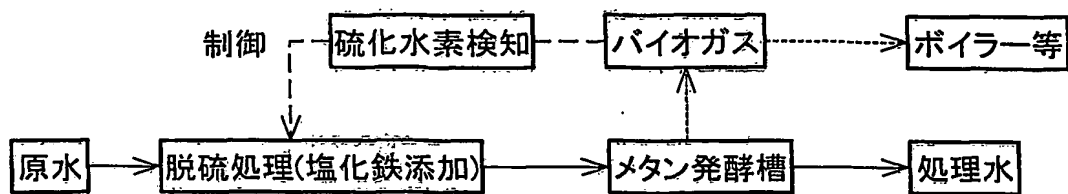
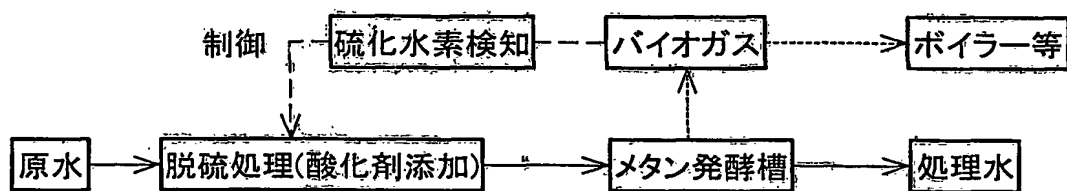


図2

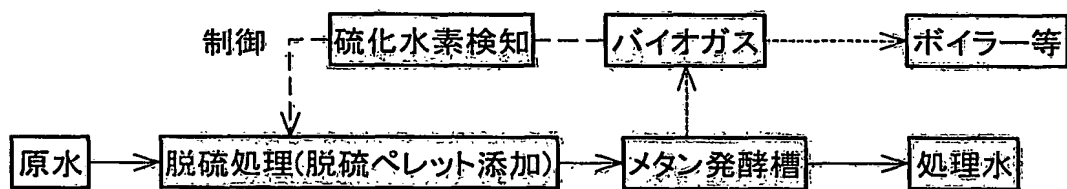
(a)



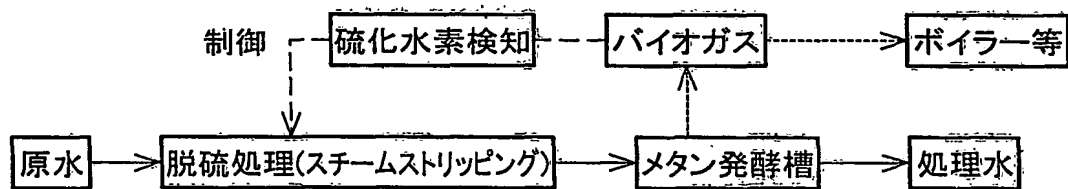
(b)



(c)



(d)



(e)

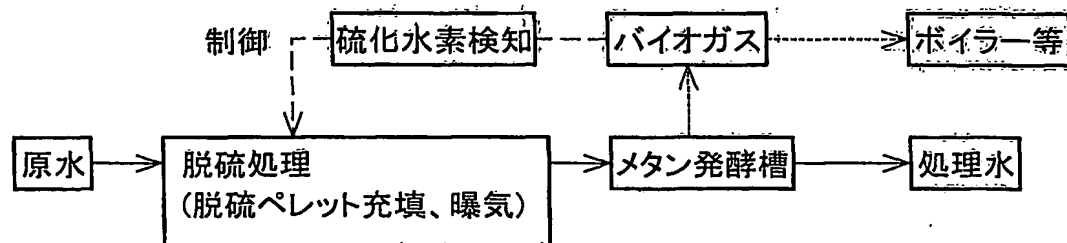


図3

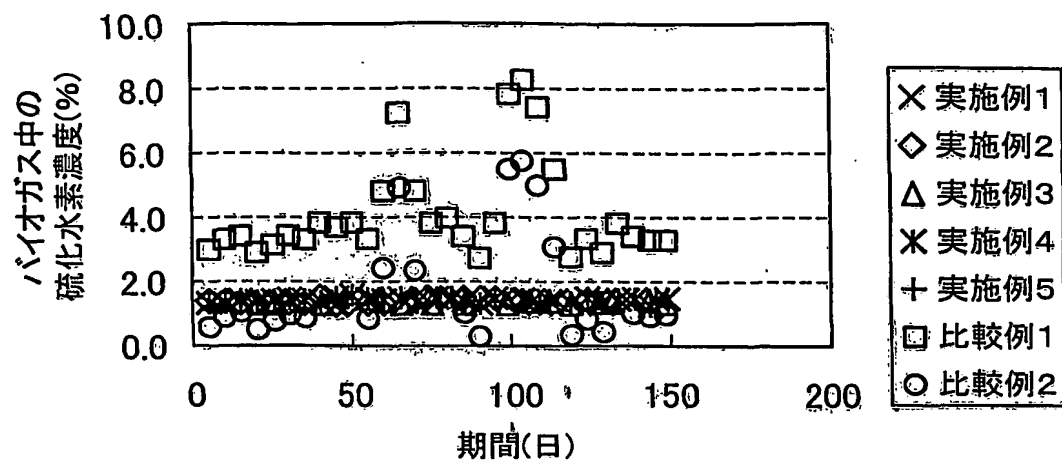


図4

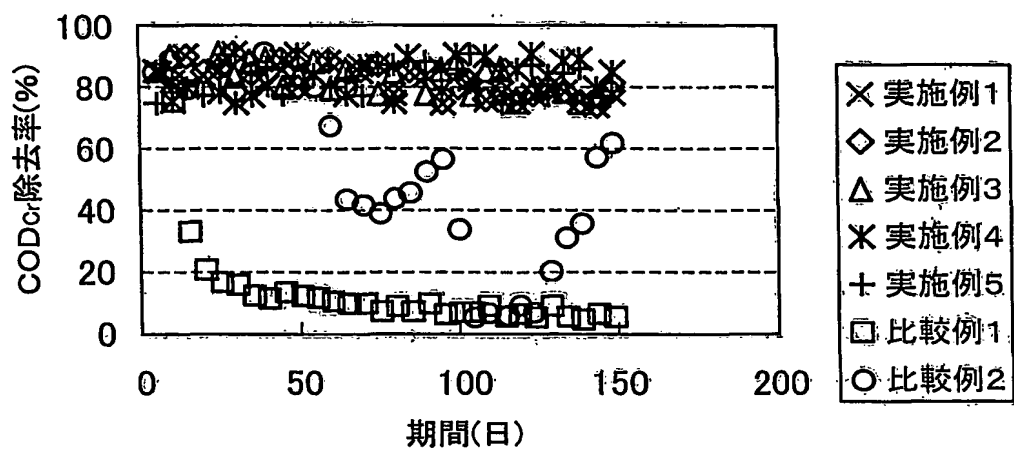


図5

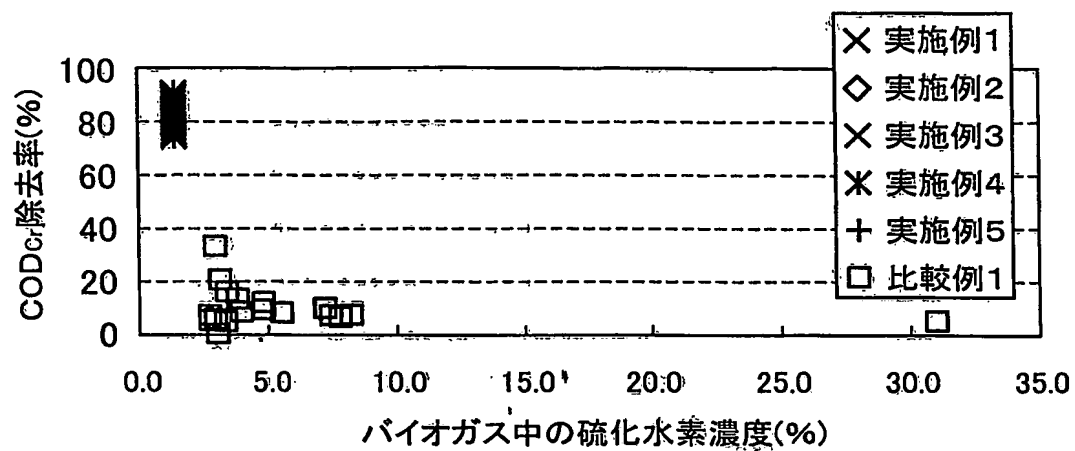
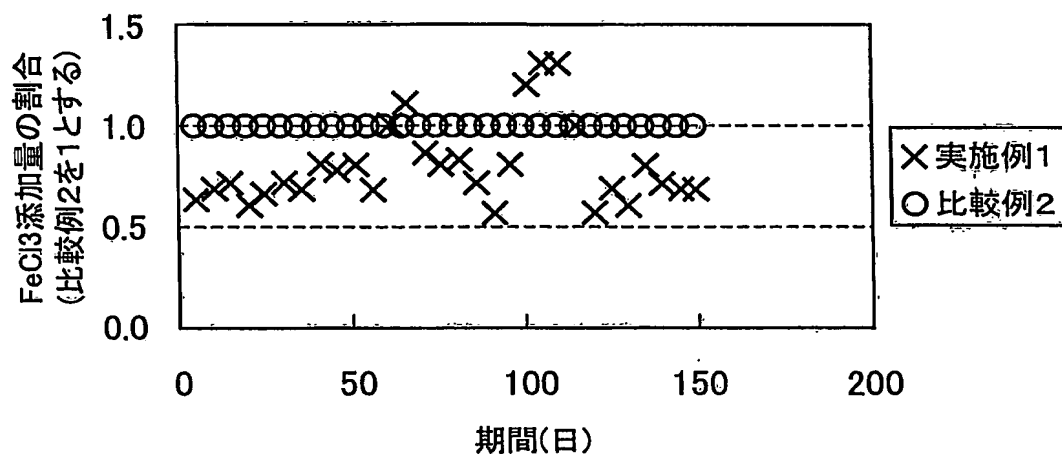


図6





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010424

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C02F3/28, C02F1/20, C02F1/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C02F3/28-3/34, C02F11/00-11/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 8-323387 A (Kurita Water Industries Ltd.), 10 December, 1996 (10.12.96), Full text (Family: none)	1-3, 6 4 5, 7
Y	DD 226552 A1 (VEB Komplette Chemieanlagen Dresden), 28 August, 1985 (28.08.85), Claims (Family: none)	4
Y	JP 10-305293 A (Obayashi Corp.), 17 November, 1998 (17.11.98), Claim 1 (Family: none)	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 September, 2004 (08.09.04)Date of mailing of the international search report  
21 September, 2004 (21.09.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010424

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-47390 A (Kurita Water Industries Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claim 1; Par. No. [0034] (Family: none)	5, 7
A	JP 6-84499 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 06 April, 1993 (06.04.93), Claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2001-79590 A (Toshiba Corp.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 57-136996 A (Kurita Water Industries Ltd.), 24 August, 1982 (24.08.82), Claims (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C02F3/28、C02F1/20、C02F1/58

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C02F3/28-3/34、C02F11/00-11/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 8-323387 A (栗田工業株式会社), 1996. 12. 10, 全文, (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5, 7
Y	DD 226552 A1 (VEB Komplette Chemieranlagen Dresden), 1985. 08. 28, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	4
Y	J P 10-305293 A (株式会社大林組), 1998. 11. 17, 請求項1, (ファミリーなし)	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 09. 2004

国際調査報告の発送日

21. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

目代 博茂

4 D

9630

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-47390 A (栗田工業株式会社) , 1994. 02. 22, 請求項1, 段落0034, (ファミリーなし)	5, 7
A	JP 5-84499 A (神崎製紙株式会社) , 1993. 04. 06, 請求項1, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-79590 A (株式会社東芝) , 2001. 03. 27, 請求項1, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 57-136996 A (栗田工業株式会社) , 1982. 08. 24, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**